

⑤1

Int. Cl. 2:

B 01 J 23-76

B 01 D 53-34

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 2433479 A1

①1

# Offenlegungsschrift 24 33 479

②1

Aktenzeichen:

P 24 33 479.0-41

②2

Anmeldetag:

12. 7. 74

④3

Offenlegungstag:

29. 1. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren und Katalysator zur Entfernung von Stickstoffoxiden

⑦1

Anmelder:

Hitachi Shipbuilding & Engineering Co. Ltd., Osaka (Japan)

⑦4

Vertreter:

Stach, H., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦2

Erfinder:

Inaba, Hideya; Onizuka, Shigenori; Kamino, Yasumi; Osaka (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 2433479 A1

④ 1. 76 509 885/1059

12/80

Aktenzeichen: Neuanmeldung

Anmelderin: Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.

---

Verfahren und Katalysator zur Entfernung von Stickstoffoxiden

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur reduktiven Entfernung von Stickstoffoxiden aus Gasen durch Umsetzung an einem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid und/oder Methan und/oder Kohlenwasserstoffen oder eines einen oder mehrere dieser Stoffe als Hauptbestandteil enthaltenden Gases sowie einen Katalysator zur Durchführung dieses Verfahrens.

Die von verschiedenen Verbrennungsanlagen, chemischen Fabriken und Automobilen abgegebenen Stickstoffoxide bilden als Luftverunreiniger ein schwerwiegendes Problem, so daß ein starkes Bedürfnis besteht, entscheidende Maßnahmen zu deren Entfernung zu treffen. Entsprechende Untersuchungen werden an verschiedenen Stellen durchgeführt. Die Maßnahmen zur Entfernung der Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) können in zwei Gruppen eingeteilt werden, von denen die eine die Erzeugung von  $\text{NO}_x$  zu unterdrücken sucht und die andere das einmal entstandene  $\text{NO}_x$  in harmlose Verbindungen zu überführen trachtet. Innerhalb der ersten Gruppe wurden zweistufige Verbrennungsverfahren, Verbrennungsmethoden mit geringem Sauerstoffgehalt und Verfahren zur Abgasrückführung untersucht. Zu der zweiten Gruppe gehören ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung in Stickstoff und ein Absorptionsverfahren zur Entfernung mittels einer absorbierenden Flüssigkeit. Diese Methoden haben zwar jeweils ihre eigenen Vor- und Nachteile, jedoch hat sich bisher kein Verfahren als industriell zufriedenstellend erwiesen.

Es sind zwar insgesamt sieben verschiedene Stickstoffoxide bekannt, von denen jedoch im wesentlichen nur NO und NO<sub>2</sub> als Luftverunreiniger auftreten, so daß diese gemeinsam als NO<sub>x</sub> bezeichnet werden. Es wird angenommen, daß das NO<sub>x</sub> bei normalen Abgasen 90 bis 95% oder mehr NO enthält und der Rest aus NO<sub>2</sub> besteht. Daher sind zur Entfernung von NO<sub>x</sub> solche Maßnahmen geeignet, die mindestens NO wirksam entfernen können.

Aus der USA-Patentschrift 3 454 355 und einer Veröffentlichung von W. Bartok und A.R. Crawford "System Study of Nitrogen Oxide Control Methods for Stationary Sources", Endbericht, Band II, ESSO Research and Engineering Company & Government Research Laboratory (1969) ist ein Verfahren zur Entfernung von NO<sub>x</sub> bekannt, bei welchem dieses an einem Katalysator mit einem Träger aus Aluminiumoxid und einem Gehalt an Kupfer, Platin oder einem anderen Metall mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Methan umgesetzt wird, um NO<sub>x</sub> zu harmlosen Stickstoff zu reduzieren. Diese Methode erzeugt keine Nebenprodukte, kann ohne große Schwierigkeiten praktisch eingesetzt werden und besitzt daher gewisse Vorteile. Dem steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß diese Katalysatoren bei der Behandlung von in der Praxis anfallenden Abgasen keine wirksame reduktive Entfernung von NO<sub>x</sub> ergeben, da der Katalysator durch Sauerstoff, Feuchtigkeit und Schwefeldioxid vergiftet wird, die in den zu behandelnden Abgasen normalerweise vorhanden sind. Zur Verdeutlichung dieser Schwierigkeit wurde in einem Versuch ein typischer herkömmlicher Katalysator mit einem Gehalt an Kupfer auf einem Träger aus  $\gamma$ -Aluminiumoxid durchgeführt. Zur Herstellung dieses Katalysators wurde im Handel erhältliches  $\gamma$ -Aluminiumoxid auf eine Teilchengröße im Bereich zwischen 1,4 und 2,4 mm gesiebt, für eine vorbestimmte Zeit in eine wässrige Kupfernitratlösung eingetaucht, dann von der wässrigen Lösung abgetrennt, bei Temperaturen von 100 bis 120°C getrocknet und schließlich auf 540°C erhitzt. Der dabei

erhaltene Katalysator enthielt 5 Gew. % Cu. Die Reaktion wurde in einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 30 mm durchgeführt, das in einem Ringofen angeordnet war, wobei die Reaktionstemperatur auf einen vorbestimmten Temperaturwert eingestellt werden konnte. Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  (in diesem Falle NO) mit CO und  $\text{H}_2$  wurde in der Weise durchgeführt, daß zunächst das Reaktionsrohr mit dem Katalysator befüllt und dann eine Stunde einer Behandlung mit Stickstoff bei  $540^\circ\text{C}$  ausgesetzt wurde. Das für den Versuch verwendete Reaktionsgas wurde durch Vermischen von in Bomben vorrätigem Mischgas ( $\text{CO}+\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2+\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2+\text{N}_2$ ,  $\text{NO}+\text{N}_2$  und  $\text{SO}_2+\text{N}_2$ ) in der für den jeweiligen Versuch erforderlichen, vorbestimmten Konzentration hergestellt und dann in das Reaktionsrohr eingeführt. Das Mischgas aus  $\text{O}_2+\text{N}_2$  wurde zur Befeuchtung vor dem Zusammenbringen mit den übrigen Mischgasen durch Wasser in einem Absorptionsbehälter hindurchgeleitet, der in einem thermostatisierten Wassertank auf einer vorbestimmten Temperatur gehalten wurde. Das Ausmaß der reduktiven Entfernung von NO wurde an der Einlaßöffnung und der Auslaßöffnung durch Gasanalysengeräte bestimmt. Zur Analyse des NO wurde ein  $\text{NO}_2$ -Meßgerät der Firma Mast Company benutzt, wobei das NO in dem zu untersuchenden Gas durch eine Oxidationsvorrichtung zu  $\text{NO}_2$  oxidiert und dann in das Analysengerät eingeführt wurde. Die Gehalte an  $\text{SO}_2$ , CO und  $\text{O}_2$  wurden unter Verwendung eines Infrarot-Analysengerätes der Firma Horiba Seisaku-Sho bzw. eines Infrarot-Analysengerätes der Firma Fuji Denki Seizo bzw. eines magnetischen Analysengerätes der Firma Simazu Seisaku-Sho kontinuierlich analysiert. Der Wasserstoffgehalt wurde durch einen Gaschromatographen der Firma Simazu Seisaku-Sho bestimmt. Zusätzlich wurde der Feuchtigkeitsgehalt berechnet.

In einer ersten Versuchsreihe wurde Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel benutzt und mit einer Reaktionstemperatur von  $540^\circ\text{C}$  und einer Raumgeschwindigkeit (umgerechnet auf  $20^\circ\text{C}$ ) von  $10.000\text{ h}^{-1}$  gearbeitet. Die Zusammen-

setzung des verwendeten Reaktionsgases und die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt:

Tabelle I

Versuch	Zusammensetzung des Reaktionsgases					Entfernung von	
	(bezogen auf trockene Basis)				H <sub>2</sub> O (bezogen auf feuchte Basis)	NO	SO <sub>2</sub>
	CO %	O <sub>2</sub> %	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm			
A	0,75	0	300	2500	0	98	100
B	2,75	1,0	300	1500	10	0	0
C	2,57	0	280	0	0	100	-
D	2,57	1,1	280	0	10	0	-

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet und bei einer Reaktionstemperatur von 450°C und einer Raumgeschwindigkeit (umgerechnet auf 20°C) von 10.000 h<sup>-1</sup> gearbeitet. Die Zusammensetzung des Reaktionsgases und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II

Versuch	Zusammensetzung des Reaktionsgases				Entfernung von
	(Rest: N <sub>2</sub> )			(feuchte Basis)	
	(trockene Basis)				
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NO		
	%	%	ppm	%	%
E	1,0	0	500	0	100
F	1,2	0,4	500	10	0

Die in den vorstehenden Tabellen aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß in Abwesenheit von  $O_2$  und  $H_2O$  im Reaktionsgas eine im wesentlichen vollständige reduktive Entfernung von  $NO$  und  $SO_2$  erreicht wird, der Katalysator jedoch bei einem Vorhandensein von  $O_2$  und  $H_2O$  im Reaktionsgas ~~jedoch~~ seine Aktivität verliert. Dies trifft auch zu bei der gesonderten Reduktion von  $NO$ .

Die tatsächlichen Abgase von Verbrennungsanlagen, chemischen Anlagen und Automobilen enthalten jedoch abgesehen von  $SO_2$  ohne Ausnahme auch  $O_2$  und  $H_2O$ . Darüber hinaus ist es fast unmöglich, diese Gase, insbesondere  $H_2O$  zu entfernen, so daß dieser Katalysator nicht für die in der Praxis tatsächlich auftretenden Abgase benutzt werden kann. In weiteren Versuchen mit diesem Katalysator unter Verwendung eines Kohlenwasserstoffes wie  $CH_4$  als Reduktionsmittel wurde ebenfalls festgestellt, daß der Katalysator unter der Einwirkung von  $O_2$  und  $H_2O$  seine Aktivität verliert.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren und einen Katalysator zur Entfernung von Stickstoffoxiden der eingangs beschriebenen Art zu schaffen, welche die bisherigen Nachteile vermeiden und auf einfache Weise eine auch durch die Anwesenheit von  $O_2$  und/oder  $H_2O$  unbeeinträchtigte Entfernung der Stickstoffoxide ermöglichen.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das Verfahren zur reduktiven Entfernung von Stickstoffoxiden der eingangs genannten Art dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator mit einem Träger aus Aluminiumoxid, einem Gehalt an Kupfer und einem oder mehreren Elementen aus den Gruppen der Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Übergangsmetalle sowie einem geringen Gehalt an Edelmetall, vorzugsweise Rhodium und/oder Ruthenium verwendet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das zu behandelnde Gas bei Temperaturen oberhalb von  $300^\circ C$  umgesetzt an einem Katalysator mit einem Gehalt von:

509885/1059

- a) 3 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 4,5 bis 8,5 Gew.% Kupfer,
- b) 2 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 6 Gew.% Magnesium oder Barium oder  
4 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 7 Gew.% mindestens eines der Elemente Chrom, Mangan, Eisen oder Molybdän oder  
0,1 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.% Kalium oder Praseodym sowie
- c) 0,005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 0,1 Gew.% Rhodium und/oder Ruthenium.

Besonders bewährt hat sich die Verwendung eines Katalysators mit einem Gehalt von:

- a) 5,0 bis 6,0 Gew.% Kupfer,
- b) 3,0 bis 5,0 Gew.% Magnesium oder Barium oder  
5,0 bis 7,0 Gew.% Chrom, Mangan oder Eisen und
- c) 0,03 bis 0,08 Gew.% Rhodium und/oder Ruthenium.

Das zu behandelnde Gas wird zweckmäßig in Gegenwart von Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 300 und 550°C oder in Gegenwart von Methan bei Temperaturen zwischen 590 und 700°C umgesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Katalysator zur Durchführung des Verfahrens, der gekennzeichnet ist durch einen Träger aus Aluminiumoxid und einen Gehalt von

- a) 3 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 4,5 bis 8,5 Gew.% Cu,
- b) 2 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 6 Gew.% Mg oder Ba oder  
4 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 7 Gew.% Cr, Mn, Fe oder Mo oder  
0,1 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.% K oder Pr und
- c) 0,005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 0,1 Gew.% mindestens eines Edelmetalles, vorzugsweise Rh und/oder Ru.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Katalysator:

- a) 5,0 bis 6,0 Gew.% Cu
- b) 3,0 bis 5,0 Gew.% Mg oder Ba oder  
5,0 bis 7,0 Gew.% Cr, Mn oder Fe und
- c) 0,03 bis 0,08 Gew.% Rh und/oder Ru.

Das erfindungsgemäße Verfahren und der erfindungsgemäße Katalysator ermöglichen unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff und/oder Wasserdampf im Reaktionsgas eine zuverlässige Entfernung der Stickstoffoxide. Von den im Katalysator zusätzlich enthaltenen Elementen aus den Gruppen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle haben sich Gehalte an Kalium, Magnesium oder Barium als besonders geeignet erwiesen. Zu den Übergangsmetallen im Sinne der Erfindung gehören einerseits Übergangsmetalle der Hauptreihen und andererseits innere Übergangsmetalle und insbesondere einerseits die Übergangsmetalle Chrom, Mangan, Eisen und Molybdän und andererseits das innere Übergangsmetall Praseodym.

Im folgenden werden das erfindungsgemäße Verfahren und der erfindungsgemäße Katalysator anhand von Beispielen weiter erläutert.

#### Beispiel 1

Unter Verwendung der bei dem eingangs geschilderten Versuch verwendeten Ausrüstung wurde eine Versuchsreihe unter im wesentlichen gleichen Bedingungen durchgeführt, wobei jedoch jetzt verschiedene kupferhaltige Katalysatoren mit einem Träger aus Aluminiumoxid und einem zusätzlichen Gehalt an einem Alkali- oder Erdalkali, oder Übergangsmetall verwendet wurden und jeweils Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Methan als Reduktionsmittel dienten. Dabei wurde beobachtet, daß zur Erzielung einer wirksamen Reduktion von NO bei Verwendung von CO oder H<sub>2</sub>



Temperaturen von etwa 300°C oder darüber, bei Verwendung von CH<sub>4</sub> jedoch Temperaturen von 590°C oder darüber erforderlich waren. Aus diesem Grunde wurden die Versuche mit CO und H<sub>2</sub> bei 450°C und die Versuche mit CH<sub>4</sub> bei 600°C durchgeführt. Die Katalysatoren wurden jeweils in dem nach Erhitzen auf 540°C erlangten Zustand verwendet. Bei dem vorangegangenen Versuch wurde eine Reduktionsbehandlung mit Wasserstoff durchgeführt, jedoch zeigte sich im Ergebnis kein wesentlicher Unterschied, ausgenommen dem einer Aktivierungsperiode von maximal etwa einer Stunde vor Erreichung einer vorbestimmten, hohen Aktivität.

Bei den Versuchen mit Kohlenmonoxid wurde ein Reaktionsgas mit einem Gehalt von 13% CO<sub>2</sub>, 13% H<sub>2</sub>O, 1% CO, 0,4% O<sub>2</sub> und 500 ppm NO, Rest Stickstoff benutzt. Bei den Versuchen zur Reduktion mit Wasserstoff wurde ein Reaktionsgas mit einem Gehalt von 15% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 1,1% H<sub>2</sub>, 0,4% O<sub>2</sub> und 500 ppm NO, Rest Stickstoff eingesetzt. Bei der Reduktion mit Methan enthielt das Reaktionsgas 13% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 2,3% CH<sub>4</sub>, 4% O<sub>2</sub> und 500 ppm NO, Rest Stickstoff. Die Raumgeschwindigkeit (berechnet für 20°C) betrug in allen Fällen 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>.

Die Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt. Die darin angegebenen Prozentzahlen für die Metalle entsprechen den analysierten Werten.

Tabelle III

Ver- such	Gehalt des Katalysators (Träger: $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) an		NO-Entfernung bei Verwen- dung von		
	Cu %	Zusatzmetall %	CO %	$\text{H}_2$ %	$\text{CH}_4$ %
1A	5,3	4,4 Mg	100	100	95
1B	5,0	5,0 Ba	100	100	100
1C	5,0	0,2 K	90	89	80
1 D	5,1	5,4 Cr	100	100	85
1E	8,1	5,1 Mu	100	100	90
1F	5,8	6,8 Fe	99	99	100
1G	5,6	6,8 Mo	89	85	85
1H	5,1	0,2 Pr	40	40	10

Die in der Tabelle enthaltenen Ergebnisse zeigen, daß die verwendeten Katalysatoren zu einer ausgezeichneten Stickstoffoxidentfernung führten. Wenn das verwendete Reaktionsgas jedoch 500 bis 1000 ppm  $\text{SO}_2$  enthielt, wurden alle diese Katalysatoren allmählich durch  $\text{SO}_2$  vergiftet und die Aktivität zur Reduktion von NO herabgesetzt. Wenn die Konzentration des jeweils verwendeten Reduktionsmittels extrem erhöht wurde, konnte noch eine gewisse NO-Entfernung im Bereich von etwa 30 bis 80% erreicht werden, jedoch wurde  $\text{SO}_2$  gleichzeitig im wesentlichen vollständig zu  $\text{H}_2\text{S}$  und COS reduziert. Diese Katalysatoren können mit gutem Erfolg zur Behandlung von  $\text{SO}_2$ -freiem Abgas dienen, erfordern jedoch bei  $\text{SO}_2$ -haltigem Abgas eine vorhergehende Entfernung des  $\text{SO}_2$ , um die Erzeugung von  $\text{H}_2\text{S}$  und COS zu verhindern.

Katalysatoren zur reduktiven Entfernung von Stickstoffoxiden aus Gasen sollten vorteilhaft gegen eine Einwirkung von im Reaktionsgas enthaltenem  $\text{SO}_2$  immun sein und eine Aktivität besitzen, die keine Umwandlung von  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{S}$  oder COS bewirkt.

Das Ausmaß der Beeinflussung der vorstehend beschriebenen Katalysatoren durch  $\text{SO}_2$  ist unterschiedlich je nach der Art des neben Kupfer verwendeten Zusatzmetalles und der Kon-

509885/1059

zentration. Von den genannten Katalysatoren sind der Cu-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator und der Cu-Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator gegen die Einwirkung von SO<sub>2</sub> relativ immun. Hinsichtlich der Cu-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren wurden relativ gute Ergebnisse erzielt, wenn der Magnesiumgehalt etwa 3% betrug.

### Beispiel 2

Zur Überprüfung der Auswirkungen einer Vergiftung durch SO<sub>2</sub> wurde daher ein Versuch mit einem Cu-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator durchgeführt, der 5% Kupfer und 3% Magnesium enthielt. Die Versuchsbedingungen entsprachen denjenigen des Beispiels 1, wobei jedoch jetzt zur Beobachtung des SO<sub>2</sub>-Einflusses mittels einer Spritze zuvor gesammeltes, reines SO<sub>2</sub> intermittierend mit vorbestimmter Geschwindigkeit unmittelbar vor dem Reaktionsrohr in das Reaktionsgas eingeführt wurde. Die Einführgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß der SO<sub>2</sub>-Gehalt des Reaktionsgases etwa 1000 ppm betrug. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der beigefügten Fig. 1 grafisch dargestellt, in welcher auf der horizontalen Achse die Anzahl der SO<sub>2</sub>-Injektionen und auf der senkrechten Achse die NO-Entfernung in Prozent aufgetragen ist. Das verwendete Reaktionsgas enthielt 15% CO<sub>2</sub>, 13% H<sub>2</sub>O, 1,1% H<sub>2</sub>, 0,4% O<sub>2</sub> und 500 ppm NO, Rest Stickstoff. Die Reaktionstemperatur betrug 450°C und die Raumgeschwindigkeit, (berechnet für 20°C) 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>.

Wie Fig. 1 zeigt, geht bei diesem mit Wasserstoff als Reduktionsmittel durchgeführten Versuch die NO-Entfernung von 100% auf etwa 40% zurück. Bei entsprechenden Versuchen unter Verwendung von CO oder CH<sub>4</sub> als Reduktionsmittel zeigte sich, daß praktisch keine Abweichungen im Ausmaß der Vergiftung durch SO<sub>2</sub> zu beobachten waren. Daraus ergibt sich, daß die SO<sub>2</sub>-Vergiftung in Beziehung steht zum SO<sub>2</sub> und zum Katalysator, jedoch von der Art des reduzierenden Gases unabhängig ist.

### Beispiel 3

Es ist bekannt, daß Katalysatoren mit einem Gehalt an einem Edelmetall, wie Platin, Ruthenium, Rhodium oder Palladium als Reduktionskatalysator wirksam sind und für verschiedene Kontaktreaktionen verwendet werden können. In einer Versuchsreihe wurden die Eigenschaften derartiger ~~Katalysatoren~~<sup>Katalysa-</sup>toren bei der Reduktion von NO unter Verwendung der Ausrüstung und der Arbeitsweise der vorstehenden Beispiele untersucht, wobei jedoch ein von Sauerstoff freies Reaktionsgas mit einem Gehalt von 10% H<sub>2</sub>O, 0,6% CO, 1700 ppm SO<sub>2</sub> und 300 ppm NO, Rest Stickstoff und eine Reaktionstemperatur von 540°C verwendet wurden. Die Raumgeschwindigkeit (berechnet für 20°C) betrug 5000 h<sup>-1</sup>. Die Zusammensetzung der verwendeten Katalysatoren und die in den einzelnen Versuchsläufen erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Versuch	Katalysator (Träger: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Zusatzmetall	Entfernung von		H <sub>2</sub> S-Gehalt am Auslaß
		NO	SO <sub>2</sub>	ppm
	%	%	%	
3A	0,5 Ru	40	88	1410
3B	0,5 Rh	17	83	1420
3C	0,5 Pd	10	84	1400
3D	0,5 Pt	16	73	1200

Die Ergebnisse zeigen, daß das Ausmaß der NO-Entfernung zwar niedrig liegt, jedoch aufrecht erhalten bleibt. Darüber hinaus liegt die SO<sub>2</sub>-Umwandlung zwischen etwa 70 und 90% und der H<sub>2</sub>S-Gehalt im austretenden Gas zwischen 1200 und 1420 ppm. Daneben wurden noch Spuren COS beobachtet. Bei ähnlichen Versuchen unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel wurde SO<sub>2</sub> ebenfalls in H<sub>2</sub>S umgewandelt.

Bei weiteren Versuchen zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit einem von  $\text{SO}_2$  freien Reaktionsgas ergab sich bei der Verwendung von CO oder  $\text{H}_2$  als Reduktionsmittel eine Bildung von  $\text{NH}_3$  im Reaktionsgas, so daß das Ziel einer Umwandlung von  $\text{NO}_x$  in harmlose Produkte nicht erreicht wurde. Bei der Reduktion mit CO wird angenommen, daß die Bildung von  $\text{NH}_3$  darauf zurückgeht, daß die Reaktion zwischen CO und  $\text{H}_2\text{O}$  zur Bildung von  $\text{H}_2$  führt, das mit NO zu  $\text{NH}_3$  reagiert.

Katalysatoren mit einem Gehalt an Edelmetall auf einem Träger aus  $\gamma$ -Aluminiumoxid tritt daher in der vorstehend beschriebenen Weise eine Umwandlung des  $\text{SO}_2$  oder eine Umwandlung von NO in  $\text{NH}_3$  ein und darüber hinaus wird in Gegenwart von  $\text{SO}_2$  keine hinreichende Aktivität zur Reduktion von NO erreicht. Derartige Katalysatoren sind daher für eine industrielle Verwendung nicht zufriedenstellend.

#### Beispiel 4

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Katalysatoren mit einem Träger aus Aluminiumoxid untersucht, die neben einem oder mehreren Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallen geringe Mengen an Edelmetall enthielten.

Zur Herstellung der Katalysatoren wurde ein Katalysator mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger (Teilchengröße 1,4 bis 2,4 mm, gebrochenes Produkt) mit einem Gehalt von 5% Cu und 3% Mg jeweils mit einer wässrigen Lösung eines Salzes von Ru, Rh, Pd oder Pt imprägniert. Die erhaltenen Katalysatoren enthielten 0,051% Ru bzw. 0,051% Rh bzw. 0,053% Pd bzw. 0,052% Pt. Die beim Versuch verwendete Ausrüstung und die Arbeitsweise entsprach im wesentlichen den Beispielen 1 bis 3. Als Reduktionsmittel wurde CO verwendet. Das Reaktionsgas enthielt 13%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 1% CO, 0,4%  $\text{O}_2$  und 600 ppm NO, Rest Stickstoff. Die Reaktionstemperatur betrug  $450^\circ\text{C}$  und die Raumgeschwindigkeit (berechnet

für 20°C)  $10^4 \text{ h}^{-1}$ . Der Einfluß von  $\text{SO}_2$  wurde wiederum durch intermittierendes Einspritzen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 2 grafisch dargestellt. Diese zeigt, daß der Pt-Cu-Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und der Pd-Cu-Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in ihrer Wirksamkeit zur Entfernung von NO durch  $\text{SO}_2$  noch stärker beeinträchtigt wurden, als der entsprechende edelmetallfreie Cu-Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator. Demgegenüber wurden der Rh-Cu-Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und der Ru-Cu-Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator überraschenderweise durch die Einführung von  $\text{SO}_2$  in ihrer NO-Reduktionswirkung in keiner Weise beeinträchtigt und ergaben jeweils eine vollständige Entfernung von NO. Die Tatsache, daß bei Zugabe von Rh oder Ru sehr gute Ergebnisse erzielt wurden, während die Zugabe von Pt oder Pd keine guten Resultate lieferte, war völlig unerwartet und zeigt, daß die einfache Zugabe geringer Mengen Edelmetall zur Vermeidung einer  $\text{SO}_2$ -Vergiftung allein noch nicht wirksam ist.

#### Beispiel 5

In weiteren Vergleichsversuchen wurde der Rh-Cu-Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit einem Gehalt von 0,051% Rh in Verbindung mit  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{CH}_4$  als Reduktionsmittel eingesetzt. Bei Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel enthielt das verwendete Reaktionsgas 15%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,1%  $\text{H}_2$ , 0,4%  $\text{O}_2$ , 600 ppm  $\text{SO}_2$  und 500 ppm NO, Rest Stickstoff. Bei Verwendung von Methan als Reduktionsmittel enthielt das Reaktionsgas 13%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 2,5%  $\text{CH}_4$ , 4%  $\text{O}_2$ , 600 ppm  $\text{SO}_2$  und 500 ppm NO, Rest Stickstoff. Die Raumgeschwindigkeit (berechnet für 20°C) betrug in beiden Fällen  $10^4 \text{ h}^{-1}$ . Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Fig. 3 und 4 grafisch dargestellt. Wie diese Fig. zeigen, wurde der Katalysator durch die Anwesenheit  $\text{SO}_2$  in keiner Weise beeinträchtigt und eine äußerst wirksame Entfernung von  $\text{NO}_x$  erzielt, sofern die Reaktionstemperatur bei Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel ober-

halb von 300°C und bei Verwendung von Methan als Reduktionsmittel oberhalb von 600°C lag. Diese Reaktionstemperaturen sind ebenso überlegen, wie die mit einem Cu-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator und einem SO<sub>2</sub>-freien Gas erzielten Ergebnisse.

Diese Versuche wurden jeweils kontinuierlich über 50 Stunden ausgedehnt, während derer die Katalysatoren selbst keinerlei Anzeichen einer Beeinträchtigung zeigten. Darüber hinaus wurde der SO<sub>2</sub>-Gehalt an der Auslaßseite analysiert und dabei beobachtet, daß während der Anfangsphase des Versuchs eine Verringerung des SO<sub>2</sub>-Gehaltes durch Adsorption am Katalysator eintrat, jedoch etwa zwei Stunden nach dem Beginn des Gasdurchtritts die SO<sub>2</sub>-Gehalte am Einlaß und am Auslaß übereinstimmten. Es wurde beobachtet, daß ebenso wie bei dem beschriebenen edelmetallhaltigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator fast keine Umwandlung in H<sub>2</sub>S und keine Bildung von NH<sub>3</sub> durch übermäßige Reduktion von NO auftrat. Der erfindungsgemäße Katalysator erfüllt somit alle Eigenschaften für einen erfolgreichen industriellen Einsatz.

#### Beispiel 6

In einem weiteren Versuch wurde ein Rh-Cu-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit einem sehr geringen Edelmetallgehalt von 0,005% Rh benutzt. Als Reduktionsmittel wurde H<sub>2</sub> verwendet und das Reaktionsgas enthielt 11% CO<sub>2</sub>, 10% H<sub>2</sub>O, 1,2% H<sub>2</sub>, 0,4% O<sub>2</sub>, 700 ppm SO<sub>2</sub> und 700 ppm NO, Rest Stickstoff. Die Reaktionstemperatur betrug 450°C und die Raumgeschwindigkeit (berechnet für 20°C) 10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Fig. 5 grafisch dargestellt. Dies zeigt, daß das Ausmaß der reduktiven NO-Entfernung 40 Stunden nach Versuchsbeginn konstant wird. Es wurde somit ein Unterschied beobachtet gegenüber dem im Beispiel 5 durchgeführten Versuch mit einem 0,051% Rh enthaltenen Katalysator, bei welchem das Ausmaß der reduktiven NO-Entfernung durchweg auf 100% gehalten wurde. Während der Zeit wurde in dem aus dem Reaktionsrohr auströmenden Gas weder H<sub>2</sub>S, noch NH<sub>3</sub> festgestellt.

Vorstehend wurden die Ergebnisse von Versuchen von Cu-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit geringem Gehalt an Rh oder Ru aufgeführt. In entsprechenden Versuchen mit anderen Katalysatoren, die einen geringen Gehalt an Rh oder Ru auf einem Katalysator mit einem Gehalt an Cu und Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallen enthalten, wie beispielsweise Cu-K-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Ba-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Cu-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wurden im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erzielt, wie bei den Katalysatoren des Cu-Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Typs, obgleich größere oder kleinere Unterschiede im Ausmaß der reduktiven Entfernung von NO auftraten. Dabei neigte der Katalysator mit einem Gehalt an Edelmetall auf einem als Träger verwendeten, edelmetallfreien Katalysator, d.h. Cu-Me-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der durch SO<sub>2</sub> weniger beeinflusst wird, zu einem höheren Ausmaß an reduktiver Entfernung von NO<sub>x</sub>.

Die in den vorstehend beschriebenen Beispielen verwendeten Katalysatoren wurden nach dem sogenannten Tauchverfahren hergestellt, bei welchem  $\gamma$ -Aluminiumoxid in eine wässrige Lösung eines Salzes des aufzubringenden Metalles eingetaucht wurde. Die Herstellung der Katalysatoren ist jedoch nicht auf das Tauchverfahren beschränkt. In der Tat werden auch gute Ergebnisse erzielt bei Verwendung eines Katalysators, bei welchem Cu und Rh oder Ru durch Imprägnation aufgebracht wurden auf Me-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wobei Me für ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Übergangsmetalle steht), das durch gemeinsame Fällung oder nach dem Knetverfahren hergestellt wurde. Weiterhin erwiesen sich auch solche Katalysatoren als wirksam, die durch Imprägnation aufgebrachtes Rh oder Ru auf einem durch gemeinsame Fällung oder nach dem Knetverfahren erhaltenen Cu-Me-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger aufwiesen. Die hierin verwendeten Bezeichnungen "tragen" bzw. "Träger" bedeuten daher keine Beschränkung <sup>auf</sup> auch nach dem Tauchverfahren hergestellte Katalysatoren.



In den vorstehenden Beispielen wurden  $H_2$ ,  $CH_4$  oder CO als Reduktionsmittel benutzt, wobei lediglich bei  $CH_4$  eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erforderlich war, ~~während bei CO und  $H_2$  keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Reaktionstemperatur erforderlich war,~~ während bei CO und  $H_2$  keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Reaktionstemperatur bestanden.

In den Versuchen wurde Methan als typisches Beispiel eines Kohlenwasserstoffes verwendet. Es ist jedoch bekannt, Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel einzusetzen. So gehört nach einer Veröffentlichung von J.W. Ault, R.J. Ayen et al. (A.I.C.H.E. Journal, Band 17, 1971, Heft 2, Seiten 265 bis 271) Methan unter den Kohlenwasserstoffen zu einer Gruppe mit der geringsten Reduktionskraft. Bei Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators kann daher auch bei einem Ersatz von Methan durch andere Kohlenwasserstoffe eine hinreichende reduktive Entfernung von  $NO_x$  erzielt werden. Die Verwendung dieser Gase, nämlich Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und andere einzelne Gase ermöglichen die reduktive Entfernung von  $NO_x$  in einer industriell zufriedenstellenden Weise. Stattdessen können jedoch auch technische Gase, wie beispielsweise Stadtgas verwendet werden, welche die vorgenannten Gase als Hauptbestandteile enthalten.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Katalysatoren, d.h. der Rh-Cu-Me- $Al_2O_3$ -Katalysatoren und der Ru-Cu-Me- $Al_2O_3$ -Katalysatoren (worin Me für ein oder mehrere Erdalkali-, Alkali- oder Übergangsmetalle steht) können in der folgenden Weise zusammengefaßt werden:

- a) sie besitzen eine sehr hohe Aktivität, ergeben eine stabile reduktive Entfernung von  $NO_x$  und werden nicht vergiftet durch  $O_2$ ,  $H_2O$  und durch  $SO_2$ , die in den in der Praxis auftretenden Gasen stets enthalten sind.
- b)  $SO_2$  kann die erfindungsgemäßen Katalysatoren unverändert passieren und wird nicht in andere Stoffe umge-

wandelt.

- c) Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  endet mit der Bildung von  $\text{N}_2$  und es tritt kein  $\text{NH}_3$  als Nebenprodukt auf.
- d) Als Reduktionsmittel können  $\text{H}_2$ , CO und Kohlenwasserstoffe, wie  $\text{CH}_4$  sowie technische Gase dienen, welche diese Gase als Hauptbestandteile enthalten.
- e) Die Katalysatoren können auf einfache Weise hergestellt werden und erfordern im Betrieb keine vorbereitenden Behandlung, wie beispielsweise eine  $\text{H}_2$ -Reduktionsbehandlung.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen somit zahlreiche Vorteile und insbesondere eine technische Überlegenheit bei der Verwendung zur Reduktion oder Unschädlichmachung der Stickstoffoxide in den Abgasen von Dampfkraftwerken, Verbrennungsanlagen verschiedener Art, chemischen Anlagen, etc.

509885/1059

12.

Aktenzeichen: Neuanmeldung

Anmelderin: Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.

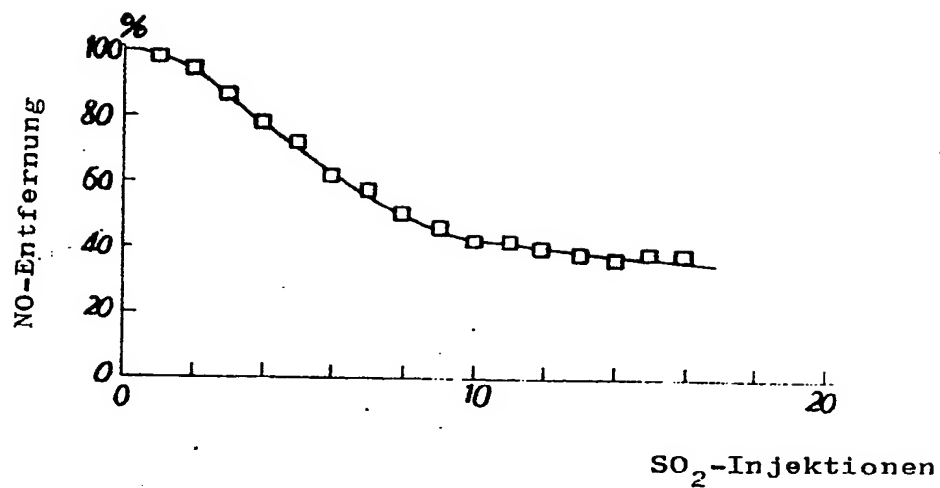
PATENTANSPRÜCHE

- 1) Verfahren zur reduktiven Entfernung von Stickstoffoxiden aus Gasen durch Umsetzung an einem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid und/oder Methan und/oder anderen Kohlenwasserstoffen oder eines einen oder mehrere dieser Stoffe als Hauptbestandteil enthaltenden Gases, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator mit einem Träger aus Aluminiumoxid, einem Gehalt an Kupfer und einem oder mehreren Elementen aus den Gruppen der Alkali- und/oder Erdalkali- und/oder Übergangsmetallen sowie einem geringen Gehalt an Edelmetall, vorzugsweise Rhodium und/oder Ruthenium verwendet.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu behandelnde Gas bei Temperaturen oberhalb von 300°C an einem Katalysator mit einem Gehalt von:
  - a) 3 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 4,5 bis 8,5 Gew.% Kupfer,
  - b) 2 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 6 Gew.% Magnesium oder Barium oder  
4 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 7 Gew.% mindestens eines der Elemente Chrom, Mangan, Eisen oder Molybdän oder  
0,1 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.% Kalium oder Praseodym sowie
  - c) 0,005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 0,1 Gew.% Rhodium und/oder Rutheniumumsetzt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet mit einem Gehalt von:

- a) 5,0 bis 6,0 Gew.% Kupfer,
  - b) 3,0 bis 5,0 Gew.% Magnesium oder Barium oder  
5,0 bis 7,0 Gew.% Chrom, Mangan oder Eisen und
  - c) 0,03 bis 0,08 Gew.% Rhodium und/oder Ruthenium.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu behandelnde Gas in Gegenwart von Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 300 und 550°C umsetzt.
- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu behandelnde Gas in Gegenwart von Methan bei Temperaturen zwischen 590 und 700°C umsetzt.
- 6) Katalysator zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Träger aus Aluminiumoxid und einen Gehalt von
- a) 3 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 4,5 bis 8,5 Gew.% Cu,
  - b) 2 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 6 Gew.% Mg oder Ba oder  
4 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 7 Gew.% Cr, Mn, Fe oder Mo oder  
0,1 bis 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.% K oder Pr und
  - c) 0,005 bis 0,5 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 0,1 Gew.% mindestens eines Edelmetalles, vorzugsweise Rh und/oder Ru.
- 7) Katalysator nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt von:
- a) 5,0 bis 6,0 Gew.% Cu
  - b) 3,0 bis 5,0 Gew.% Mg oder Ba oder  
5,0 bis 7,0 Gew.% Cr, Mn oder Fe und
  - c) 0,03 bis 0,08 Gew.% Rh und/oder Ru.

509885/1059

FIG. 1



B01J

23-76

AT:12.07.1974 OT:29.01.1976

509885/1059

FIG. 2

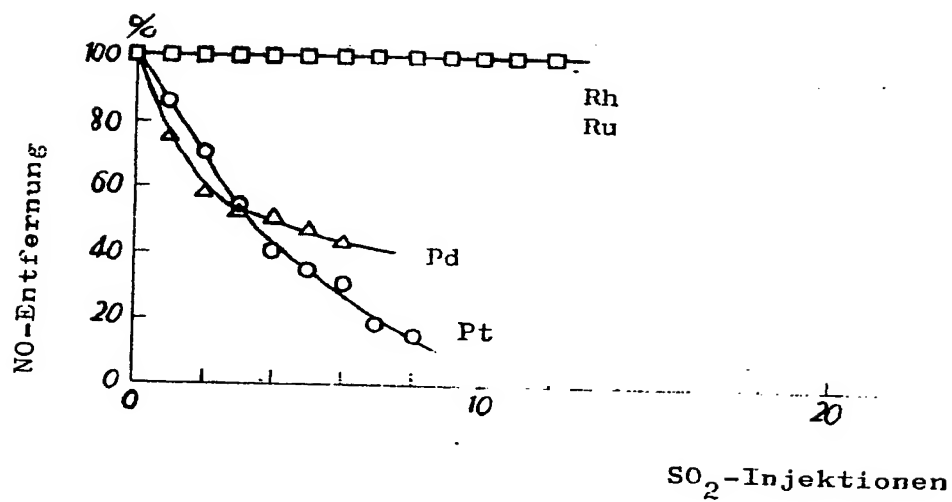


FIG. 3

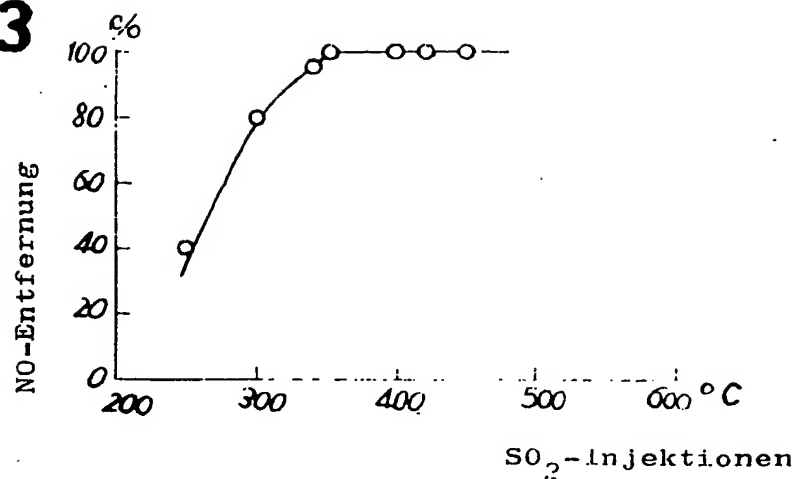
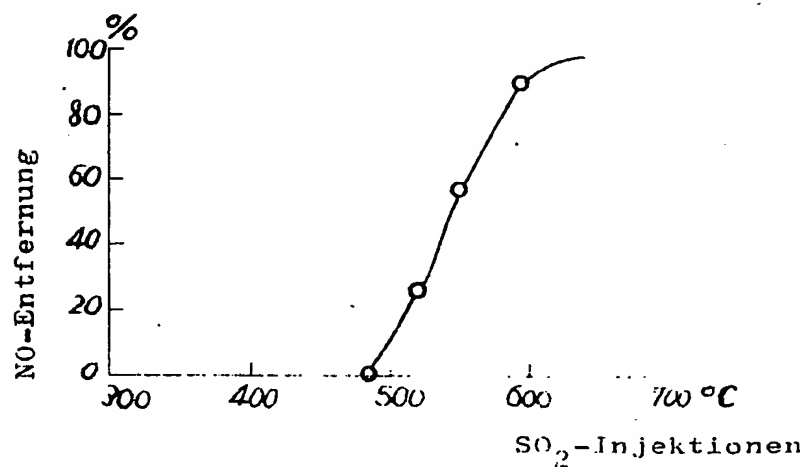
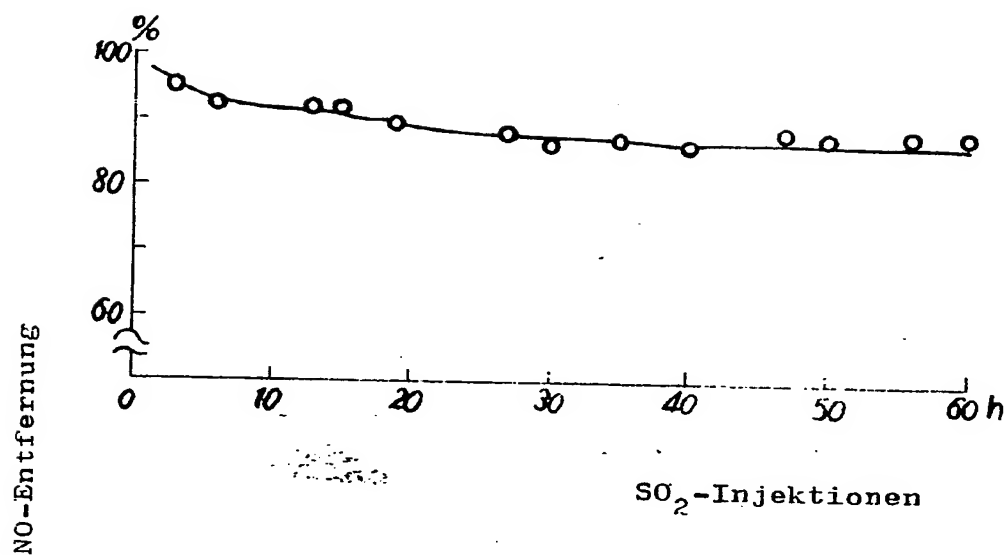


FIG. 4



509885/1059

FIG. 5



509885/1059